

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-182813

(43)Date of publication of application : 23.07.1993

(51)Int.Cl. H01F 1/053

G22C 33/02

H01F 1/08

H01F 41/02

(21)Application number : 03-357803

(71)Applicant : SHIN ETSU CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 26.12.1991

(72)Inventor : YOSHIKAWA MASAO

MINOWA TAKEHISA

KUSUNOKI MASAO

SHIMAO MASANOBU

(54) MANUFACTURE OF RARE EARTH PERMANENT MAGNET

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a magnet having high performance by mixing CeCo₄B type and PuNi type intermetallic compound powder having specific crystal structure respectively with R₂T₁₄B phase (R represents a rare earth element and T Fe or Fe and Co) alloy powder at a specific weight ratio and sintering a mixture.

CONSTITUTION: An alloy mainly comprising R₂T₁₄B phase (R represents a rare earth element containing Nd, Pr and Dy as main bodies and T a transition metal containing Fe or Fe and Co as main bodies) is used as an A alloy, an alloy mainly comprising a CeCo₄B type intermetallic compound, crystal structure of which is represented by a P6/mmm space group, is employed as a B alloy, and an alloy mainly comprising a PuNi₃ type intermetallic compound, crystal structure of which is represented by a R- $\bar{3}m$ space group, is used as a C alloy. B alloy powder and C alloy powder of 1-40wt.% in total are mixed with 99-60wt.% A alloy powder, and pressure, vacuum sintering and low-temperature heat treatment in a magnetic field are conducted. Accordingly, a high performance magnet, in which a high energy product is balanced, can be

acquired.



表7. 実施例M7が公知例).

但し、 $0 = 0.16 \sim 0.25\%$ (実施例の範囲)とすれば対応可。

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平5-182813

(43) 公開日 平成5年(1993)7月23日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 F 1/053				
C 2 2 C 33/02	K			
H 0 1 F 1/08	B	7371-5E		
41/02	G	8019-5E		
		7371-5E		
			H 0 1 F 1/04	H
			審査請求 未請求	請求項の数6 (全 15 頁)

(21) 出願番号 特願平3-357803

(22) 出願日 平成3年(1991)12月26日

(71) 出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72) 発明者 吉川 昌夫

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 美濃輪 武久

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(72) 発明者 楠 的生

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化学工業株式会社磁性材料研究所内

(74) 代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 希土類永久磁石の製造方法

(57) 【要約】 (修正有)

【構成】 A合金を主としてR、T、B相 (ここにRは、Nd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属を表す) から成る合金とし、B合金を結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₅ B型の金属間化合物から主になる合金とし、C合金を結晶構造がR₂Fe₁₇の空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物から主になる合金として、A合金粉末99~60重量%に対してB合金粉末およびC合金粉末を合計で1~40重量%混合し、該混合粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【効果】 本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 A合金を主としてR₂ T₁ B相【ここにRは、Nd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属を表す】から成る合金とし、B合金を主に結晶構造がP 6 /mmmの空間群で表されるCeCo₃ B型の金属間化合物からなる合金とし、C合金を主に結晶構造がRバー3mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物からなる合金として、A合金粉末99~60重量%に対してB合金粉末およびC合金粉末を合計で1~40重量%混合し、該混合粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で熱処理することを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項2】 請求項1に記載のB合金中に主に含まれる結晶構造がP 6 /mmmの空間群で表されるCeCo₃ B型の金属間化合物が、組成式R₁ Fe_{1-x} Co_x M¹₁ M²₁、【ここにRはNd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、M¹は、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ga、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ばれる1種又は2種以上の元素、M²は、B、C、N、Oの内から選ばれる1種又は2種以上の元素を表し、添字a、b、c、d、eは各元素の原子%で、13≤a≤26、0≤b≤60、0<c≤80、0≤d≤40、1≤e≤45の範囲を表す】で表されるものであることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項3】 請求項1に記載のC合金中に主に含まれる結晶構造がRバー3mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物金属間化合物が、組成式R₁ Fe_{1-x} Co_x M¹₁ M²₁、【ここにR、M¹、M²は上記に同じ、添字f、g、h、i、jは原子%で16≤f≤34、0≤g≤60、0<h≤80、0≤i≤40、0≤j≤10の範囲を表す】で表されるものであることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項4】 請求項1に記載のA合金とB合金との混合粉末中に含まれる希土類元素の総和が、10~15原子%であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項5】 請求項1、2、3または4に記載のB合金中に主に含まれる結晶構造がP 6 /mmmの空間群で表されるCeCo₃ B型の金属間化合物、およびC合金中に主に含まれる結晶構造がRバー3mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物の融点が、750℃以上2000℃以下であることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法。

【請求項6】 請求項1、2、3、4または5に記載のA合金粉末およびB合金粉末およびC合金粉末またはこれらを混合して造られる混合粉末の平均粒径が、0.2~30μmであることを特徴とする希土類磁石の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、各種電気、電子機器に用いられる、磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方

法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 希土類磁石の中でもNd-Fe-B系磁石は、主成分であるNdが資源的に豊富でコストが安く、磁気特性に優れているために、近年益々その利用が広がりつつある。磁気特性向上のための開発研究も、Nd系磁石の発明以来精力的に行われてきており、数多くの研究や発明が提案されている。これらのNd系焼結磁石製造方法の中で、各種金属粉体や組成の異なる合金粉体を混合、焼結して高性能Nd磁石を製造する方法（以下、簡単に混合法という）に関しても数々の発明考案が提案されている。

【0003】 これまでに提案されている混合法を大きく分けると、以下に示すような四つの種類に分類することができる。第1の方法は、混合する原料合金粉体の一方を液体急冷法によって非晶質あるいは微細結晶合金を作製し、それに通常の希土類合金粉末を混合するか、あるいは両方の原料合金粉体を共に液体急冷法で作製混合する方法【特開昭63-93841、特開昭63-115307、特開昭63-252403、特開昭63-278208、特開平1-108707、特開平1-146310、特開平1-146309、特開平1-155603各号公報参照】である。この液体急冷法による合金を使用する混合法については、最近50MG0eを越える磁気特性が得られたと報告【E. Otuki, T. Otsuka and T. Imai; 11 th. Int. Workshop on Rare Earth Magnets, Pittsburgh, Pennsylvania, USA, October (1990), p. 328 参照】されている。

【0004】 第2の方法は、混合する2種類の原料合金粉体を共に主としてR₂ Fe₁₄ B化合物からなる合金とし、含有される希土類元素の種類、含有量を変えた2種類の合金を作製して混合焼結する方法。【特開昭61-81603、特開昭61-81604、特開昭61-81605、特開昭61-81606、特開昭61-81607、特開昭61-119007、特開昭61-207546、特開昭63-245昭3、特開平1-177335各号公報参照】である。この方法において、各合金中に含まれる相は従来知られているR₂ Fe₁₄ B相、希土類 rich相、Nd₁+XFe₄ B₄相である。

【0005】 第3の方法は、一方の合金を主としてR₂ Fe₁₄ B化合物からなる合金粉末とし、これに各種低融点元素、低融点合金、希土類合金、炭化物、硼化物、水素化物、その他の粉末を混合焼結して、Nd系希土類磁石を製造する方法【特開昭60-230959、特開昭61-263201、特開昭62-181402、特開昭62-182249、特開昭62-206802、特開昭62-270746、特開昭63-6808、特開昭63-104406、特開昭63-114939、特開昭63-272006、特開平1-111843、特開平1-146308各号公報参照】である。

【0006】 第4の方法は、本発明者等が最近新しく発明した方法で、混合する合金に特殊な金属間化合物を存在させることを特徴とする混合法【特願平03-159765、特願平03-159766、特願平03-198476、特願平03-198479、特願平03-259694 各号】である。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従来技術による混合法の製造法においては、磁石合金に真に優れた磁気特性を実現させるのに、適切でなかったり不充分だったりする点が数多く存在した。例えば、前述した第1の方法では磁石合金のエネルギー積は高いが保磁力はただか約9 kOe程度で、温度上昇によって保磁力が低下するというNd磁石特有の欠点を考えると、実用的に不十分な磁石特性である。また液体急冷法で製造するのは、コストがかかり過ぎるために工業的な方法とは言えない。

【0008】第2の方法においては、二つの原料合金粉とも共存する相は、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物、それと $Nd_{14}XFe_2B_{14}$ 相である。これらの相は、通常の一種類の合金を用いた製造法において存在する相と基本的には同じであり、二つの合金において存在割合が違っているだけである。またNdリッチ相の融点は750℃以下と低く、焼結温度に至る前に液相となってしまう。このため雰囲気中の酸素ガスによって液相が酸化されてしまい、高い磁気特性が得られないことになる。

【0009】第3の方法において、混合する粉体に低融点の元素あるいは合金を利用して磁気特性を向上させようとする提案があるが、これは焼結中に混合した低融点相が、 $R_2Fe_{14}B$ 化合物の粒界に存在する格子欠陥や酸化物相などのニュークリエーションサイトを除去し、粒界をクリーニングして保磁力を向上させるという考え方によるものである。しかし低融点相の存在は、実際には磁気特性の向上に対して逆に不利な条件となっている。低融点相が例えば600℃付近から融液となっていると、実際の焼結温度1,100℃では低融点相の粘度はかなり小さくなってしまふ。その結果、磁性粒子の周囲を囲む融液の粘度が小さくなって粒子の回転が容易に起り、配向が乱れて磁気特性が劣化する。また第2の方法と同じく、低温での液相が容易に酸化されてしまい高い磁気特性が得られない。第4の方法においては、B合金中に平衡して存在する相の一つとして、融点の低いNdリッチ相が存在する。この相が、低温で液相となるために他の場合と同様に酸化の影響を受けて、磁気特性が劣化してしまう。以上、従来技術による混合法においては、液相成分が関与するいろいろな役割を充分に考慮し、これらが最適な条件となるよう、液相合金成分や融点を適切に調整してはいなかった。本発明は、従来技術による混合法によるNd磁石の製造法の欠点を改良し、バランスのとれた磁気特性に優れた希土類永久磁石の製造方法を提供しようとするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、かかる課題を解決するために従来の混合法を基本的に見直し、磁性体構成相の種類、特性等を適切に選択し組み合わせることにより充分満足できるバランスの取れた磁気特性が得られることを見だし、製造条件を詳細に検討して本発明を完成させた。本発明の要旨は、A合金を主とし

て $R_2T_{14}B$ 相[ここにRは、Nd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、TはFeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属を表す]から成る合金とし、B合金を結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₅、B型の金属間化合物から主になる合金とし、C合金を結晶構造がR $\bar{3}m$ の空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物から主になる合金として、A合金粉末99~60重量%に対してB合金粉末およびC合金粉末を合計で1~40重量%混合し、該混合粉末を磁場中に加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で熱処理することを特徴とし、さらに詳しくは、A合金粉末およびB合金粉末およびC合金粉末またはこれらを混合して造られる混合粉末の平均粒径が、0.2~30μmの範囲内であり、B合金中に主に含まれる金属間化合物の融点が、750℃以上2000℃以下であり、B合金中に主に含まれる結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₅、B型の金属間化合物が、組成式 $R_2Fe_{14}Co_5M^1M^2$ 。[ここにRはNd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種以上の希土類元素、 M^1 は、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ばれる1種又は2種以上の元素、 M^2 は、B、C、N、Oの内から選ばれる1種又は2種以上の元素を表し、添字a,b,c,d,eの示す範囲が原子%で、 $13 \leq a \leq 26$ 、 $0 \leq b \leq 60$ 、 $0 < c \leq 80$ 、 $0 \leq d \leq 40$ 、 $1 \leq e \leq 45$ である]で表され、C合金中に主に含まれる結晶構造がR $\bar{3}m$ の空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物金属間化合物が、組成式 $R_2Fe_{14}Co_5M^1M^2$ 。[ここにR、 M^1 、 M^2 は上記に同じ、添字f,g,h,i,jの示す範囲が原子%で、 $16 \leq f \leq 34$ 、 $0 \leq g \leq 60$ 、 $0 < h \leq 80$ 、 $0 \leq i \leq 40$ 、 $0 \leq j \leq 10$ である]で表され、さらにA合金とB合金との混合粉末中に含まれる希土類元素の総和が10~15原子%あることを特徴とする希土類永久磁石の製造方法である。

【0011】以下本発明を詳細に説明する。本発明は、主に $R_2Fe_{14}B$ 相からなる合金に、特定の結晶構造をもつ金属間化合物を含む合金粉末を混合する希土類永久磁石の製造方法である(以下、化合物粉末混合法という)。原料となるA合金は、主として $R_2T_{14}B$ 化合物相からなり、RはYを含むLa、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、YbおよびLuから選択されるNd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種もしくは2種類以上の希土類元素である。またTは、FeまたはFeおよびCoを主体とする少なくとも1種以上の遷移金属を表し、Coの含有量は重量%で0~40%である。Co添加によりA合金のキュリー温度が上昇し、また合金の耐食性も改善される。A合金は原料金属を真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し鋳造する。原料金属は純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産に

において不可避な微量不純物は含まれるものとする。得られたインゴットは、R₂Ti₃B相がαFeと希土類リッチ相との包晶反応によって形成されるため、铸造後も凝固偏析によってαFe相、Rリッチ相、Bリッチ相、Nd₃Co相等が残留する場合がある。本発明においてはA合金中のR₂Fe₃B相の多いほうが望ましいので、必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700～1,200℃の温度領域で1時間以上熱処理すれば良い。

【0012】A合金粉末99～60重量%に対して、結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃、B型の金属間化合物から主になるB合金粉末、および結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物から主になるC合金とを合計で1～40重量%混合し、該混合粉末を磁場中加圧成形し、該成形体を真空または不活性ガス雰囲気中で焼結し、さらに焼結温度以下の低温で熱処理する。上記の結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃、B型の各種金属間化合物は、組成式R₂Fe₃Co₃、M¹₂M²₂で書き表され、ここでRは、Nd、Pr、Dyを主体とする少なくとも1種類以上の希土類元素、M¹は、Al、Cu、Zn、In、Si、P、S、Ti、V、Cr、Mn、Ni、Ge、Zr、Nb、Mo、Pd、Ag、Cd、Sn、Sb、Hf、Ta、Wの内から選ばれる1種又は2種以上の元素、M²はB、C、N、Oの内から選ばれる1種又は2種以上の元素を表し、添字a、b、c、d、eは原子%で13≤a≤26、0≤b≤60、0<c≤80、0≤d≤40、1≤e≤45である。a、b、c、d、eの範囲は、この範囲内において結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃、B型の金属間化合物が安定して存在することから決定されたものであり、この範囲内を外れるとこれらの金属間化合物が存在しなくなり高い磁気特性は得られない。上記の結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物は組成式R₂Fe₃Co₃、M¹₂M²₂で書き表され、ここでR、M¹、M²は上記に同じ、添字f、g、h、i、jの示す範囲が原子%で、16≤f≤34、0≤g≤60、0<h≤80、0≤i≤40、0≤j≤10である。添字f、g、h、i、jの範囲は、この範囲内において結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物が安定して存在することから決定されたものであり、この範囲内を外れるとこれらの金属間化合物が存在しなくなり高い磁気特性は得られない。B合金およびC合金は、原料金属を秤量して真空または不活性ガス、好ましくはAr雰囲気中で溶解し铸造する。原材料金属は純希土類元素あるいは希土類合金、純鉄、フェロボロン、各種純金属さらにはこれらの合金等を使用するが、一般的な工業生産において不可避な微量不純物は含まれるものとする。得られたインゴットは、凝固偏析がある場合は必要に応じて溶体化処理を行う。その条件は真空またはAr雰囲気下、700～1,500℃の温度領域で1時間以上熱処理すれば良い。

【0013】液体急冷法によって得られた所定の組成の

薄帯を熱処理しても、前述の各種金属間化合物を作製することができる。すなわち液体急冷法においては急冷後の合金はアモルファス或は微細結晶となっているが、これを結晶化温度以上の温度で一定時間以上加熱すると、急冷合金は結晶化或は再結晶成長し、その結果本発明に必要な前述の各種金属間化合物相を析出させることができる。従って液体急冷法によるアモルファス合金の粉末を用いた混合法においても、焼結が進行する以前にアモルファス相が結晶化し、本発明に必要な前述の各金属間化合物が出現する場合には、本発明による方法と同一の方法と見做すことができる。既に述べたが、本発明に用いる原材料は通常の工業生産に用いる材料を使用しているので、工業生産の製法上不可避な不純物元素は含まれている。例えば、もっとも代表的な工業的不純物であるC元素は、本発明のいずれの合金中においても0.01～0.3重量%の範囲で含まれている。本発明における磁石の製造方法は、微粉末をもちいた粉末冶金法をその基本製法としている。したがって、各工程でガス置換などの雰囲気管理は行われているが、粉末表面積の増大と表面の活性化による材料酸化を完全に防止することは困難であり、本発明によって製造された磁石に最終的には、0.05～0.6重量%の範囲の酸素が含まれる。

【0014】本発明では以上述べたようにA合金粉末にB合金粉末を所定の割合で混合することによって、高い磁気特性を得ることができた。以下、本発明の化合物粉末混合法が高い磁気特性をもたらした理由について述べる。まず第1の理由として、結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃、B型の金属間化合物、および結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型金属間化合物の融点が、Nd系希土類磁石の液相焼結にとって適当な750℃以上2000℃以下となることである。この温度範囲はいわゆるNdリッチ相の融点よりは高くなっている。従来のNd磁石製造法や本法以外の混合法においては、融点の低いNdリッチ相が存在するために、焼結温度ではNdリッチ相融液の粘度が下がり過ぎてしまい、粒子の配向が乱れて十分な磁気特性が得られない。かつまた低温から液相となっているために、昇温過程で雰囲気中の酸素や水分などと反応してしまう。このため、液相に酸化物を多く含むことになって粒界のクリーニングが十分にできなくなり、高い磁気特性が得られなくなる。本発明においては添加合金を結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃、B型の金属間化合物相を主に含む合金、および結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型金属間化合物を主に含む合金とすることにより、A合金との混合粉体中に融点の低いNdリッチ相を含ませなくすることができる。したがって、焼結工程に受ける雰囲気の影響が小さくなり高い磁気特性が得られる。

【0015】第2の理由は、Co添加による耐食性の向上である。混合法において添加する合金や化合物は、ペー

ス合金より希土類元素を一般に多く含有するため微粉の状態で酸化劣化しやすい。しかし、本発明の製造法におけるように、Coを含有した金属間化合物にすることによって、これらの微粉の酸化劣化を防止することができ、したがって安定した磁気特性が得られることになる。一般に金属微粉の表面には、物理吸着あるいは化学吸着によって多くの水分が付着している。活性の強い希土類合金の微粉もその例外ではなく、空気中の水分を多量に表面に吸着している。この水分は、焼結炉の真空排気のみによっては取り除くことができず、昇温中に微粉と反応して、各種の水酸化物や、酸化物を形成することになる。本法の化合物粉末混合法においては、希土類元素の多い添加金属間化合物相にCoを添加することにより合金粉の耐食性を向上させおり、その結果焼結過程での微粉の酸化劣化が少なくなって、優れた磁気特性を安定して得ることができる。第3の理由は、保磁力を向上させるのに有効な各種合金元素をA合金中に多く含有させないで、添加する金属間化合物相に含ませていることである。Nd磁石の保磁力向上に有効な元素として、Pr、Dy、Tb、Ga、Al、Cu やその他の元素が知られているが、これらは保磁力を向上させる一方、添加量に比例して磁石性能として重要な飽和磁化の値を減少させてしまう。強磁性相である $R_2Fe_{14}B$ 相にこれらの元素を多く含有させると、保磁力は高くなるが残留磁束密度が小さくなってしまふことになる。Nd磁石の保磁力は、Nd磁石の結晶粒界の性質によって大きく左右される。したがって磁石合金の結晶粒界が磁氣的に強固になれば、粒界での磁壁ニュークリエーションフィールドが大きくなって、磁石合金の保磁力を向上させることができる。上記の各種合金元素は、結晶磁気異方性を向上させたり粒界の格子欠陥や歪みを減少させて、粒界での磁壁のニュークリエーションフィールドを大きくすると考えられている。本発明においては、A合金と混合した各種金属間化合物が、焼結温度近傍で合金自身で溶融あるいはA合金と反応しながら溶融し、さらに拡散反応が進行して $R_2Fe_{14}B$ 相とNdリッチ相を形成する。この反応によって結晶粒界付近に液相が生じ、液相によって液相焼結が進行するが、金属間化合物中に多く添加されていたPr、Dy、Tb、Ga、Al、Cu や各種元素Mは、焼結後も粒界近傍に多く存在することになる。したがって、磁石の保磁力向上に有効な結晶粒界付近のみを磁氣的に強化することになり、 $R_2Fe_{14}B$ 相の内部まで入り込んで飽和磁化を下げるのがなく、極めて効率的に保磁力の向上を計ることができる。

【0016】次に本発明の化合物粉末混合法の詳細な製造方法について述べる。上記のようにして得られたA合金およびB合金は、各インゴットを粉砕して所定の割合に混合される。粉砕は、湿式又は乾式粉砕にて行われる。希土類合金は非常に活性であり、粉砕中の酸化を防ぐことを目的に、乾式粉砕の場合はAr又は窒素などの雰囲気中で、湿式粉砕の場合はフロンなどの非反応性の有

機溶媒中で行われる。混合工程も必要に応じて不活性ガス雰囲気又は溶媒中で行われる。粉砕は一般に粗粉砕、微粉砕と段階的に行われるが、混合はどの段階で行われても良い。即ち粗粉砕後に所定量混合し引続いて微粉砕を行ってもよいし、全ての粉砕を完了した後に所定の割合に混合してもよい。A合金及びB合金がほぼ同じ平均粒径で、かつまた均一に混合されることが必要である。各粉末の粉の平均粒径は0.2 ~ 30 μm の範囲が好ましく、平均粒径が0.2 μm 未満では酸化されて劣化し易く、平均粒径が30 μm を越えると焼結性が悪くなり高い磁気特性が得られなくなる。

【0017】A合金粉末とB合金粉末の混合割合は、A合金粉末99~60重量%に対して1~40重量%の範囲で添加混合するのが良く、B合金粉末が1重量%未満では、焼結性が悪くなって焼結密度が上がらなくなって保磁力が得られないし、40重量%を越えると焼結後の非磁性相の割合が大きくなり過ぎて、残留磁束密度が減少し高い磁気特性が得られなくなる。得られた混合微粉は、次に磁場で成型プレスによって所望の寸法に成型され、さらに焼結熱処理する。焼結は900 ~ 1,250 $^{\circ}C$ の温度範囲で真空又はアルゴン雰囲気中にて10分以上行ない、続いて焼結温度以下の低温で10分以上熱処理する。焼結後の混合微粉の焼結体密度は、対真密度比で95%以上に緻密化しており、高い残留磁束密度と大きな保磁力および角型の良好な優れた希土類磁石が得られる。

【0018】

【実施例】以下、本発明の具体的な実施態様を実施例を挙げて説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

(実施例1、比較例1) 純度99.9重量%のNd、Pr、Fe、Coメタルとフェロボロンを用いて高周波溶解炉のAr雰囲気中にてA1合金を溶解鑄造した。鑄造後、このインゴットを1,070 $^{\circ}C$ 、Ar雰囲気中にて10時間溶体化した。得られた合金の組成は、11.0Nd-1.1Pr-5.9B-2.0Co-bal. Fe (以下、各原子%、bal.は残部元素の原子%を表す)であった。同じく純度99.9重量%のNd、Dy、Fe、Coメタルとフェロボロンを原料として、結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₅B型の金属間化合物からなるB1合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて溶解鑄造し、組成8.4Pr-8.4Dy-15.2Fe-16.7B-bal. Coの合金を得た。同じく純度99.9重量%のPr、Dy、Fe、Coメタルを原料として、結晶構造がR $\bar{3}m$ の空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物からなるC1合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて溶解鑄造し、組成12.5Pr-12.5Dy-20.0Fe-bal. Coの合金を得た。A1とB1とC1の各インゴットをそれぞれ別々に窒素雰囲気中にて粗粉砕して30メッシュ以下とし、次にA1合金粗粉を88.0重量%、B1合金を4.0重量%、C1合金を8.0重量%秤量して、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、平均粒径約

5 μm に微粉砕した。得られた混合微粉末を15kOeの磁場中で配向させながら、約1Ton/cm²の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体はAr雰囲気中の焼結炉内で1,070℃で1時間焼結され、さらに530℃で1時間時効熱処理して急冷し、実施例1磁石合金M1を作製した。

【0019】比較のため実施例M1と同じ組成となる合金を従来の1合金法にて製造し、比較例1磁石合金E1とした。即ち、A1粉とB1粉とC1粉とを混合して焼結（実施例M1）したものと同一組成となるように初めから一つの合金（比較例E1）で秤量、溶解、粉砕、焼結、時効熱処理して、化合物粉末混合法による磁石と磁気特性を比較した。この磁石合金の組成は、化合物粉末混合法による実施例M1、1合金法による比較例E1共に、9.9Nd-2.1Pr-1.1Dy-7.3Co-5.9B-0.40-bal. Feである。なおこの組成は、最終的な焼結体を分析して得られた値であり、ここで含有されている酸素は、合金添加元素として含有させたのではなく、製造工程中微粉の表面が酸化するなどして混入した不純物である。ただしその量は、工業的な値、約3,000ppm付近となるよう、実施例、比較例ともにグローボックスを用いたり雰囲気をコントロールするなどして調整した。表1に実施例M1と比較例E1の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例M1の磁気特性は比較例E1に比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例M1が大きく勝っている。このように磁石合金の組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、化合物粉末混合法がNd磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。

【0020】（実施例2～6、比較例2～6）純度99.9重量%のNd、Pr、Dy、Fe、Coメタルとフェロボロンなどを用いて高周波溶解炉のAr雰囲気中にてA2～6合金を溶解・鋳造した。鋳造後、このインゴットを1,070℃、Ar雰囲気中にて10時間溶体化した。得られた合金のA2～6の組成は、表2～6に記載した。同じく純度99.9重量%のNd、Dy、Fe、Co、フェロボロン、各種メタルなどを原料として、表2～6中に示したような結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃ B型の金属間化合物から主に成るB2～6合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて溶解・鋳造した。得られた組成も同じく表中に記載した。同じく純度99.9重量%のNd、Dy、Fe、Co、各種メタルなどを原料として、表2～6中に示したような結晶構造がR $\bar{3}$ mの空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物から主に成るC2～6合金を高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて溶解・鋳造した。得られた組成も同じく表中に記載した。A2～6合金とB2～6合金とC2～6合金をそれぞれ別々に窒素雰囲気中にて粗粉砕して30メッシュ以下とし、次に各表中の混合重量の欄に記載した割合で混合し、窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、

平均粒径約5 μm に微粉砕した。得られた混合微粉末を15kOeの磁場中で配向させながら、約1Ton/cm²の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体はAr雰囲気中の焼結炉内で1,080℃で1時間焼結され、さらに500～580℃で1時間時効熱処理して急冷し、実施例2～6磁石合金M2～6を作製した。

【0021】比較のため実施例M2～6と同じ組成となる合金を従来の1合金法にて製造し、比較例2～6磁石合金E2～6とした。即ち、A2～6合金とB2～6合金とC2～6合金を混合して焼結したものと同一組成となるように初めから一つの合金（比較例E2～6）で秤量、溶解、粉砕、焼結、時効熱処理して、化合物粉末混合法による磁石（実施例M2～6）と磁気特性を比較した。この磁石合金M2～6の組成は、化合物粉末混合法による実施例M2～6、1合金法による比較例E2～6共に、表2～6中に記載してある。なおこの組成は、最終的な焼結体を分析して得られた値であり、ここで含有されている酸素は、合金添加元素として含有させたのではなく、製造工程中微粉の表面が酸化するなどして混入した不純物である。ただしその量は、工業的な値、約3,000～5,000ppm付近となるよう、実施例、比較例ともにグローボックスを用いたり雰囲気をコントロールするなどして調整した。表2～6に実施例M2～6と比較例E2～6の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例M2～6の磁気特性は比較例E2～6に比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例E2～6が大きく勝っている。このように磁石合金の組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、化合物粉末混合法がNd磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。

【0022】（実施例7、比較例7）純度99.9重量%のNd、Pr、Fe、Coメタルとフェロボロンを用いて高周波溶解炉のAr雰囲気中にてA7合金を溶解・鋳造した。鋳造後、このインゴットを1,070℃、Ar雰囲気中にて10時間溶体化し、粗粉砕して30メッシュ以下とした。得られた合金の組成は、1.6Nd-10.5Pr-5.9B-1.7Co-bal. Fe（各原子%）であった。同じく純度99.9重量%のPr、Dy、Fe、Co、P、Tbメタルを原料として、高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて結晶構造がP6/mmmの空間群で表されるCeCo₃ B型の金属間化合物からなるB7合金を溶解・鋳造し、窒素雰囲気中にて粗粉砕して30メッシュ以下とした。得られた合金を分析して、8.4Pr-8.4Dy-15.2Fe-16.7B-2.0P-2.0Tb-bal. Coの組成を得た。同じく純度99.9重量%のPr、Dy、Fe、Coメタルを原料として、高周波溶解炉を用いAr雰囲気にて結晶構造がR $\bar{3}$ m型の空間群で表されるPuNi₃型の金属間化合物からなるC7合金を溶解・鋳造し、窒素雰囲気中にて粗粉砕して30メッシュ以下とした。次に450℃、1atmの窒素中で10時間窒化処理し、さらに

11

250℃、空气中で1時間酸化処理した。得られた合金を分析して、10.0Pr-15.0Dy-20.0Fe-2.0N-2.00-bal.Coの組成を得た。次に、A7合金粗粉を87.0重量%、B7合金粗粉を4.0重量%、C7合金を8.0重量%秤量して窒素置換したVブレンダー中で30分間混合した。この混合粗粉を高圧窒素ガスを用いたジェットミルにて、平均粒径約5μmに微粉碎した。得られた混合微粉末を15kOeの磁場中で配向させながら、約1Ton/cm²の圧力でプレス成型した。次いで、この成形体はAr雰囲気下の焼結炉内で1,070℃で1時間焼結され、さらに500℃で1時間時効熱処理して急冷し、実施例7磁石合金M7を作製した。

【0023】比較のため実施例M7と同じ組成となる合金を従来の1合金法にて製造し、比較例E7とした。即ち、A7合金粉とB7合金粉とC7合金粉を混合して焼結したものと同一組成となるように初めから一つの合金(比較例E7)で秤量、溶解、粉碎、焼結、時効熱処理して、化合物粉末混合法による磁石(実施例M7)と磁

12

気特性を比較した。この磁石合金M7の組成は、化合物粉末混合法による実施例M7、1合金法による比較例E7共に、1.4Nd-10.4Pr-1.3Dy-6.7Co-5.9B-0.1P-0.1Tb-0.1N-0.40-bal.Feである。なおこの組成は、最終的な焼結体を分析して得られた値であり、ここで含有されている酸素は、合金添加元素として含有させたものと、製造工程中微粉の表面が酸化するなどして混入した不純物との和である。表7に実施例M7と比較例E7の両焼結体磁石において得られた磁気特性の値と焼結体密度を示す。実施例M7の磁気特性は比較例E7に比較して、焼結体密度は殆ど同じであるが、残留磁束密度、保磁力、最大エネルギー積等、全ての値において実施例6が大きく勝っている。このように磁石合金の組成が全く同一でも磁気特性にはかなりの差が生じており、化合物粉末混合法がNd磁石の磁気特性向上のために極めて有効な方法であることを示している。

【0024】

【表1】

	組 成 a t %										混合重量 at%
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B					
A	11.0	1.1		bal.	2.0	5.9					88.0
B		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7					4.0
C		12.5	12.5	20.0	bal.						8.0

【0025】

【表2】

	組 成 a t %										Br (kg)	IHc (kOe)	(BH) _{max} (kOe)	密度 (g/cc)
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B								
実施例 M	9.9	2.1	1.1	bal.	7.3	5.9				0.4	13.7	13.9	45.7	7.51
比較例 E	9.9	2.1	1.1	bal.	7.3	5.9				0.4	12.4	9.3	33.5	7.45

		組 成 at %											混合重量 g/g
		Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Ga	—	Al	Cu	—	
A	2	11.0	1.1		bal.	2.0	5.9						88.0
B	2		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	4.0					4.0
C	2		12.5	12.5	20.0	bal.				2.0	2.0		8.0

		組成 at %								Br (kg)	IHc (kOa)	(BH) _{max} (100a)	密度 (g/cc)
		Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Ga	—	Al	Cu	—	0
wt%		21.98	4.56	2.76	13.02	6.26	0.94	0.22		0.04	0.03		
g		14.28	2.96	1.79	40.94	4.07	0.64	0.14		0.037	0.06		
實施例 M	2	9.9	2.1	1.1	bal.	8.9	5.9	0.2		0.1	0.1		
比較例 E	2	9.9	2.1	1.1	bal.	6.9	5.9	0.2		0.1	0.1		

【表3】

組成計
100.01
64.967
100

(X_{Fe})

M2は Co-Cu-Ga (<0.1wt%) 範囲外。

	組 成 at %											混合重量 41%
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Nb	Ti	Zr	Hf	—	
A 3	11.0	1.1		bal.	1.0	5.0						88.0
B 3		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	2.0	2.0				4.0
C 3		12.5	12.5	20.0	bal.				2.0	2.0		8.0

【0027】

【表4】

	組 成 at %											Br (μ C)	iHc ($\times 10^6$)	(BH) _{max} (MGOe)	密度 (g/cc)
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Nb	Ti	Zr	Hf	—	0			
実施例 M 3	9.9	2.1	1.1	bal.	5.9	8.0	0.1	0.1	0.1	0.1		0.4	13.8	15.8	48.8
比較例 E 3	9.9	2.1	1.1	bal.	5.9	8.0	0.1	0.1	0.1	0.1		0.4	12.3	9.8	34.8
															7.52
															7.46

	組成 単位 %										混合直値 41%
	Yd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Nb	Ti	Zr	Hf	
A 4	10.5	1.1	0.5	bal.	1.0	5.9					88.0
B 4		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	2.0	2.0			4.0
C 4	12.5		12.5	20.0	bal.				2.0	2.0	8.0

[0028]

	組成 単位 %										Br (kg)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (kOe)	密度 (g/cc)
	Yd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Nb	Ti	Zr	Hf	0			
実施例 M 4	10.2	1.3	1.5	bal.	5.9	8.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	13.5	17.9	44.8
比較例 E 4	10.2	1.3	1.5	bal.	5.9	6.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.4	12.2	9.7	33.2
														7.53
														7.47

[表5]

	組 成 a t %										混合重量 4%
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Mn	Ni	Cr	Sn	
A 5	10.5	1.6		bal.	0.5	5.9					88.0
B 5		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	2.0	2.0			4.0
C 5	12.5		12.5	20.0	bal.				2.0	2.0	8.0

【0029】

	組 成 a t %										Br (kg)	ihc (kOa)	(BH) _{max} (kOa)	密度 (g/cc)
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Mn	Ni	Cr	Sn				
実施例 M 5	10.2	1.8	1.1	bal.	5.5	8.0	0.1	0.1	0.1	0.1	13.9	15.7	47.3	7.52
比較例 E 5	10.2	1.8	1.1	bal.	5.5	6.0	0.1	0.1	0.1	0.1	12.4	9.5	31.9	7.47

【表6】

【0030】

	組成成分										混合重量 g
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Yn	Ni	Cr	Sn	
A 6	10.5	1.8		bal.	1.7	5.9					87.0
B 6		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	2.0	2.0			4.5
C 6	10.0		15.0	20.0	bal.				2.0	2.0	8.5

【表7】

	組成成分										Br (kg)	iHc (kOe)	(BH) _{max} (MOe)	密度 (g/cc)
	Nd	Pr	Dy	Fe	Co	B	Yn	Ni	Cr	Sn				
実施例 M 6	10.0	1.8	1.4	bal.	7.0	6.0	0.1	0.1	0.1	0.1	14.0	15.7	48.0	7.53
比較例 E 6	10.0	1.8	1.4	bal.	7.0	6.0	0.1	0.1	0.1	0.1	12.5	9.7	34.1	7.46

	組成 at %										混合磁石 組成
	Yd	Pr	Dy	Fe	Co	B	P	Tb	Y	O	
A 7	1.6	10.5		bal.	1.7	5.9					87.0
B 7		8.4	8.4	15.2	bal.	16.7	2.0	2.0			4.0
C 7		10.0	15.0	20.0	bal.			2.0	2.0		8.0

	組成 at %										混合磁石 組成
	Yd	Pr	Dy	Fe	Co	B	P	Tb	Y	O	
wt% & 実例 M 7	3.12 2.2 1.4	22.63 14.65 10.4	3.26 2.11 1.3	63.49 41.10 bal.	6.10 3.95 6.7	0.99 0.64 5.9	0.05 0.03 0.1	0.25 0.16 0.1	0.022 0.014 0.1	0 0.093 0.06 0.4	密度 (g/cc)
比較例 E 7	1.4	10.4	1.3	73.6 bal.	6.7	5.9	0.1	0.1	0.1	0.4	7.54 38.7 7.47

【0031】

【発明の効果】本発明により作製した希土類永久磁石は、高価な添加元素を有効に活用して、従来法の同一組成の希土類磁石と比べて磁気特性が数段優れており、高

保磁力、高残留磁束密度、さらには高エネルギー積のバランスのとれた高性能磁石を提供することが可能となった。従って今後、各種電気、電子機器用の高性能磁石として広汎に利用されることが期待される。

フロントページの続き

(72)発明者 島尾 正信

福井県武生市北府2丁目1番5号 信越化
学工業株式会社磁性材料研究所内